

FORMATION OF SOL-GEL THIN FILM

Publication number: JP9234415

Publication date: 1997-09-09

Inventor: AKAMATSU YOSHINORI; NISHIDA YOSHIHIRO

Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD

Classification:

- international: B60J1/00; B05D1/40; C03C17/00; C03C17/25;
C03C17/30; C23C18/02; B60J1/00; B05D1/40;
C03C17/00; C03C17/25; C03C17/28; C23C18/00;
(IPC1-7): B05D1/40; B60J1/00; C03C17/30; C23C18/02

- european: C03C17/00B; C03C17/25

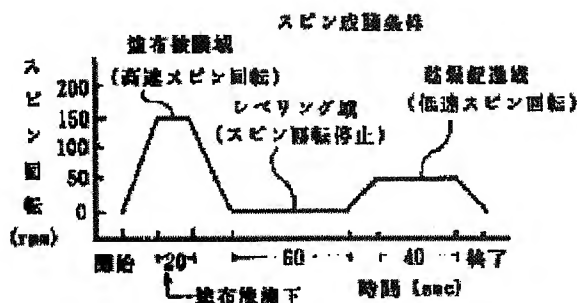
Application number: JP19960046182 19960304

Priority number(s): JP19960046182 19960304

Report a data error here

Abstract of JP9234415

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film forming method which continuously form a uniform optical thin film of about $\geq 2\mu\text{m}$ and more particularly about $\geq 1\mu\text{m}$ on a large- area substrate using a sol-gel liquid by a spin coating method. **SOLUTION:** A coating liquid for forming a thin film is dropped onto the surface of a substrate which is set on a spin coater and is under rotation in the film forming method which forms the sol-gel thin film by the spin coating method on the substrate. After the film is formed on the surface under spin rotation from the coating liquid, the spin rotation of the substrate is once stopped before the coating liquid formed as the film loses the flow property due to beginning of drying. The filmed coating liquid is leveled off by its own flow and the substrate is rotated at a low speed in the leveled-off state, by which the uniform film is formed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-234415

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 1/40			B 0 5 D 1/40	A
B 6 0 J 1/00			B 6 0 J 1/00	
C 0 3 C 17/30			C 0 3 C 17/30	A
C 2 3 C 18/02			C 2 3 C 18/02	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-46182

(22)出願日 平成8年(1996)3月4日

(71)出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72)発明者 赤松 佳則

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内

(72)発明者 西田 佳弘

三重県松阪市大口町1510 セントラル硝子
株式会社硝子研究所内

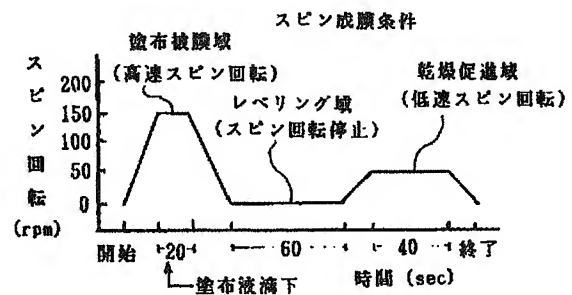
(74)代理人 弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 ソルゲル薄膜の成膜法

(57)【要約】

【課題】 スピンコート法でゾルゲル液を用い、大面積の基板上に2 μ m程度以下、特に1 μ m程度以下の均一な光学薄膜を連続的に成膜する成膜法を得る。

【解決手段】 基板上にスピンコート法によってゾルゲル薄膜を被膜形成する成膜法において、スピンコーター上にセットして回転しつつある基板表面に被膜形成用塗布液を滴下し、スピン回転により該塗布液を表面上に被膜化した後、該被膜化した塗布液が渾きはじめて流動性を失う前に基板のスピン回転を一旦停止し、被膜化した塗布液自体の流動によりレベリングさせ、次いでレベリングした状態で低速回転させることで均一な被膜を形成するゾルゲル薄膜の成膜法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にスピコート法によってゾルゲル薄膜を被膜形成する成膜法において、スピコート上にセットして回転しつつある基板表面に被膜形成用塗布液を滴下し、スピ回転により該塗布液を表面上に被膜化した後、該被膜化した塗布液が渴きはじめて流動性を失う前に基板のスピ回転を一旦停止し、被膜化した塗布液自体の流動によりレベリングさせ、次いでレベリングした状態で低速回転させることで均一な被膜を形成することを特徴とするゾルゲル薄膜の成膜法。

【請求項2】 前記被膜化時のスピ回転条件が、回転速度が 50rpm以上500rpm以下で回転時間が60秒間以下であることを特徴とする請求項1記載のゾルゲル薄膜の成膜法。

【請求項3】 前記被膜化時のスピ回転条件が、回転速度が 70rpm以上250rpm以下で回転時間が30秒間以下であることを特徴とする請求項1記載のゾルゲル薄膜の成膜法。

【請求項4】 前記スピ回転を一旦停止しレベリングさせる時間が、20秒間以上であることを特徴とする請求項1乃至3記載のゾルゲル薄膜の成膜法。

【請求項5】 前記低速回転させる条件が、回転速度が 20rpm 以上100rpm以下で回転時間が10秒間以上であることを特徴とする請求項1乃至4記載のゾルゲル薄膜の成膜法。

【請求項6】 前記基板が、ガラス板状体であることを特徴とする請求項1乃至5記載のゾルゲル薄膜の成膜法。

【請求項7】 前記ガラス板状体が、自動車用窓ガラスであることを特徴とする請求項1乃至6記載のゾルゲル薄膜の成膜法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルコキシドゾルなどの溶液を用いて行う湿式成膜法において、ことに大面積等の基板における片面の全面もしくはほぼ全面に、例えば2000nm程度以下、特に1000nm程度以下の膜厚を制御よくゾルゲル薄膜、特にベース膜、あるいは撥水性膜、紫外線遮蔽膜、赤外線遮蔽、保護膜、透明導電膜、光触媒膜、着色膜等の各種機能性膜を連続的に形成することができ、広い面積に渡ってその光学特性を損なうことなく均一な膜厚分布を持つ優れた品質の酸化物薄膜を高効率で提供できる有用なゾルゲル薄膜の成膜法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、溶液を用いて基板に塗膜を形成する湿式成膜においては、例えば基板を溶液中に浸漬した後一定速度で引き上げるディッピング法、基板の上部から溶液を基板上に流し拡げるフローコート法、回転するプラスチックロール表面を溶液で濡らし基板を搬送しな

がらロールに接触させるロールコート法、あるいは回転する基板上に溶液を落とし回転力によって基板上に流し拡げるスピコート法など種々の方法が知られている。

【0003】これらの方法のうち、前記したフローコート法やロールコート法は基板の片面に極めて容易に塗膜を形成することができるが、例えば1 μ m程度以下の極めて薄い膜を得ようとする、フローコート法では幅広い溶液のカーテンを作るため、常に多量の溶液を循環させねばならず、溶液が溶質濃度の増加や粘度の増加などの経時変化を起こしやすかったり、ロールコート法ではロールと基板の接触度合（ギャップ）の調整が非常に困難であったりするため、大きいサイズの基板上に薄膜を形成しようとする、得られる膜厚が場所によってバラツキ易く、均一な膜、特に例えば膜厚が $\pm 10\%$ 以内に入る光学薄膜などが得られ難く、ことにサブミクロンオーダーでの膜厚制御が困難で例えば光学薄膜などの形成には不適である。

【0004】またロール回転方向と基板の搬送方向とが反対の所謂リバースロールコート法においても、例えば数 μ m程度以上の比較的厚い膜では膜厚の揃った均一な膜が得られるものの、例えばサブミクロン程度の薄膜、ことに光学薄膜では良好な薄膜を得難く実用例はないといっても過言ではないと言えるものであった。

【0005】一方前記したディッピング法やスピコート法は膜厚の制御性が非常に優れ、例えばサブミクロンオーダーでの膜厚制御が可能な方法として一般によく利用されているが、前者では常に基板の両面全面に塗膜が形成されてしまい、片面のみに塗膜を形成する場合には非成膜面をマスキングテープなどで覆って成膜操作を行う必要があり、また後者は基板の片面に膜厚を制御性よく塗膜が形成されるが、基板のサイズが大きくなると該基板を高速で回転させるため大掛かりな装置が必要となり、また基板の着脱も極めて煩雑となり易い。

【0006】例えば特公昭60-52870号公報には、被膜形成法が記載されており、回転中心軸が基材以外に位置する回転（公転）により、基材表面に被膜を形成せしめる被膜形成法において、公転しつつある該基材の中心軸線またはその付近を中心にして回転（自転）せしめる方法であり、比較的表面の小さな平坦な基材、例えば直径30mm以下に好適であるというものである。

【0007】また、例えば特開平3-65530号公報には、被膜の形成方法が記載されており、Rをアルキル基とするSi(OR)₄のアルコール溶液に粒子径5～1000nmの範囲内に整粒されたMgF₂、SiO₂等の微粒子を添加した液をガラス表面にスピ塗布した後焼成することからなる被膜の形成方法において、ガラス表面を10°～60°の範囲の角度に傾斜した状態で上記液をスピ塗布する方法であり、陰極線管のフェース面程度においてよいことが記載されている。

【0008】また、例えば特開平5-24887号公報には、

撥水処理ガラスが記載されており、ガラス表面に透明な金属酸化物皮膜を有し、更にその表面が(1) CF_xH_y または CCl_xH_y 、もしくはこれらの混合ガス中か、あるいは(2) O_2 , H_2 , N_2O , CO_2 および Ar ガスから成る群から選ばれた少なくとも1種以上のガス中か、または(1)と(2)を混合したガス中でプラズマエッチングすることにより設けた微細な凹凸を有し、更にその上に撥水処理層を有することが記載されている。

【0009】なかでも例えば実施例1には、エトキシシランとヘキシレングリコールをエタノールに溶解し、反応して冷却後、水と硝酸を添加し加熱反応し合成した皮膜作製用ゾルゲルコーティング剤を、スピナーにセットしたガラス板上に2～3ml適量滴下し、3000rpmで30秒間コーティングし約30分間セッティングし、500℃で30分間焼付けし SiO_2 皮膜を作製したことが記載されている。

【0010】また、例えば特開平5-120921号公報には、透明導電膜及びその製造方法が記載されており、キレート配位子がアルミニウムに配位したアルミニウム錯体と導電性酸化物の超微粒子とを含むコーティング液を基体上に塗布し、硬化させることが記載され、なかでも例えば実施例1には、前記コーティング液をガラス板表面に750rpm、5秒間スピコート法で塗布したことが記載されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】前述した例えば、特公昭60-52870号公報に記載の被膜形成法あるいは特開平3-65530号公報に記載の被膜の形成方法では、直径30mm以下程度や陰極線管のフェース面程度と比較的表面積が小さいものを対象としたものであり、前者の自転と公転の組合せによるまた後者のガラス表面を10～60°の角度で傾斜状態による自動車用窓ガラスや建築用窓ガラス等の大面積へのスピコートでは、不安定で不安全な作業となり易く、必ずしも大面積に充分均一でフリッジ（光の干渉などによる縞模様）現象のない膜とは成り難く、到底大面積のガラスには採用し難いものである。

【0012】また例えば、前述した特開平5-24887号公報に記載の撥水処理ガラスでは、エッチングによる微細な凹凸を表面に施す膜をスピコートする程度のものであり、車輛用素板の全面に均一膜厚分布で光学干渉を受けないような高精度の膜厚を必要とする成膜には必ずしも充分なスピ成膜として採用し難いものである。

【0013】さらに例えば、前述した特開平5-120921号公報に記載の透明導電膜及びその製造方法では、まだなお、大面積の車輛用素板の全面に均一膜厚分布で光学干渉を受けないような高精度の膜厚を必要とする成膜には必ずしも充分なスピ成膜として採用し難いものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来のかかる

問題点に鑑みてなしたものであって、スピコート法によってゾルゲル溶液を基板上に塗布し薄膜を形成する際に、成膜時のスピ成膜条件を、比較的速いスピ回転速度時間と、スピ回転を静止した時間と、比較的遅いスピ回転速度時間とを適宜時系列に組み合わせ設定することにより、例えば有機金属化合物を主成分としたゾルゲル溶液を、大面積の基板の全面あるいはほぼ全面のいずれの場合に対しても、簡便で比較的短時間で効率よく、ディッピングと同レベルの膜厚制御性を保ちつつ、2000nm程度以下、特に1000nm程度以下の薄膜について均一な膜厚分布でフリッジ（光の干渉（膜厚ムラ）などによる縞模様）現象を抑制し、膜割れ（液切れ状）現象もない光学薄膜が得られる薄膜の成膜法を提供するものである。

【0015】すなわち、本発明は、基板上にスピコート法によってゾルゲル薄膜を被膜形成する成膜法において、スピコーター上にセットして回転しつつある基板表面に被膜形成用塗布液を滴下し、スピ回転により該塗布液を表面上に被膜化した後、該被膜化した塗布液が涸きはじめて流動性を失う前に基板のスピ回転を一旦停止し、被膜化した塗布液自体の流動によりレベリングさせ、次いでレベリングした状態で低速回転させることで均一な被膜を形成することを特徴とするゾルゲル薄膜の成膜法。

【0016】ならびに、前記被膜化時のスピ回転条件が、回転速度が50rpm以上500rpm以下で回転時間が60秒間以下であることを特徴とする上述したゾルゲル薄膜の成膜法。

【0017】ならびに、前記被膜化時のスピ回転条件が、回転速度が70rpm以上250rpm以下で回転時間が30秒間以下であることを特徴とする上述したゾルゲル薄膜の成膜法。

【0018】また、前記スピ回転を一旦停止しレベリングさせる時間が、20秒間以上であることを特徴とする上述したゾルゲル薄膜の成膜法。さらに、前記低速回転させる条件が、回転速度が20rpm以上100rpm以下で回転時間が10秒間以上であることを特徴とする上述したゾルゲル薄膜の成膜法。

【0019】さらにまた、前記基板が、ガラス板状体であることを特徴とする上述したゾルゲル薄膜の成膜法。さらにまた、前記ガラス板状体が、自動車用窓ガラスであることを特徴とする上述したゾルゲル薄膜の成膜法を提供するものである。

【0020】

【発明の実施の形態】ここで、前記スピコーター上にセットして回転しつつある基板表面に被膜形成用塗布液を滴下し、スピ回転により該塗布液を表面上に被膜化した後、該被膜化した塗布液が涸きはじめて流動性を失う前に基板のスピ回転を一旦停止し、被膜化した塗布液自体の流動によりレベリングさせ、次いでレベリング

した状態で低速回転させることで均一な被膜を形成することとしたのは、図1に示すように、塗布被膜域で塗布液の性状や基板表面積の程度等に整合した最適のスピ力（遠心力）を発揮するようにし、次いでレベリング域で塗布液自体のレベリング力と塗膜の特性の確立を行い、さらに乾燥促進域でタクト低減と塗膜の特性の確定化等セッティングをすることにより、大面積の基板の全面あるいはほぼ全面のいずれの場合に対しても、簡便で比較的短時間で効率よく、ディッピングと同レベルの膜厚制御性を保ちつつ、2000nm程度以下、特に1000nm程度以下の薄膜について均一な膜厚分布でフリンジ現象を抑制し、膜割れ現象もない光学薄膜を得ることができる、従来に比べ格段に優れたゾルゲル薄膜の成膜法となしたものである。

【0021】また、前記被膜化時のスピン回転条件を、回転速度が50rpm以上500rpm以下で回転時間が60秒間以下であることとしたのは、回転速度が50rpm未満であると、塗布液の広がり性が悪化して液割れ現象が発生するようになり、液割れ現象を防止するためにはさらに過多の塗布液が必要になり無駄が多くなる。また500rpmを超えると、基板のサイズが大きい場合には、スピン回転状態の不安定性が増し作業上危険であり、さらに同量の塗布液を用いた場合には、膜厚が減少するのでそれを補うために塗布液中の溶質濃度を増加させなければならずロスが多くなり、それに伴い中央部分と周辺端部との膜厚差も増大する傾向になる。またさらに回転時間を60秒間以下であることとしたのは、60秒間を超えると、塗布液の乾燥が進み過ぎて液の自己レベリング性が低下するからである。好ましくは前記被膜化時のスピン回転条件が、回転速度が70rpm以上250rpm以下で回転時間が30秒間以下である。より好ましくは回転速度が100rpm以上200rpm以下で回転時間が20秒間以下である。

【0022】また、前記スピン回転を一旦停止しレベリングさせる時間を20秒間以上であることとしたのは、20秒間未満であれば、塗布液のレベリングと乾燥が進まないままに次の回転の遠心力の影響を受け、再び液がガラス基板端面に寄り、膜厚分布が大きくなり、フリンジ現象などの膜欠陥を発生させることとなる。但し、この時間は塗布液に用いた希釈溶媒によって大きく変化しうることとなる。例えば、メタノール、エタノール、酢酸n-ブチルなどの乾燥の極めて速いものであれば、20秒程度でもよいし、逆にブタノールなどの乾燥の遅いものでは約60秒程度必要になる。

【0023】さらに、前記低速回転させる条件を、回転速度が20rpm以上100rpm以下で回転時間が10秒間以上であることとしたのは、回転速度が20rpm未満であれば、膜の乾燥の促進効果が少なく、膜の乾燥促進の意味がなくなり、また100rpmを超えると膜の乾燥時間は短縮されることとなるが、回転当初にはまだ液の流動性が残っており、回転の遠心力の影響で再び液がガラス基板端面に

寄り、膜厚分布が大きくなり、フリンジ現象などの膜欠陥を発生させることとなる。さらに回転時間が10秒間以上であることとしたのは、10秒間未満であれば、膜の乾燥が完全には終結しないこととなり、本来の目的を達成できないこととなる。

【0024】また、前記塗布液については、ゾルゲル薄膜を形成するものであれば、特に限定するものではないが、例えば、本出願人が既に出願した特願平7-294106号をはじめ、本出願人が出願したゾルゲル薄膜に係わる塗布液が好ましいものである。

【0025】なお、例えば、塗布液の固形分濃度としては酸化物換算で約0.1wt%～10wt%程度で、しかも溶液の粘度としては約0.1cP～50cP程度に調製した溶液を用いることが安定性に繋がり、耐摩耗性や耐久性さらに光学特性等にも優れたものとなる。

【0026】また、被膜形成用溶液の有機金属化合物すなわち溶質の濃度を、酸化物換算で0.1～10wt%程度としたのは、0.1wt%未満では例えば前記溶液の供給量ならびに回転速度を変えて所期の膜厚を得ようとした際、膜厚分布が悪化しバラツキが増すのみでなく、膜切れ等の欠陥を生じることとなって所期の膜厚が得られないこととなり、例えば膜厚が10nmから単分子層状膜になると実用的な薄膜になり難くなるためであり、10wt%を超えると焼成後薄膜にクラックが発現する傾向が高くなるとともに頑固な薄膜を得ることが困難となること、および膜厚分布が不均一、そのバラツキが±10%程度以下とならず、例えば±60～80nm程度以上とかなり大きくなること等のためである。好ましくは0.5～7wt%程度である。

【0027】さらにまた、成膜用の溶液の粘度を0.1～50cP程度としたのは、これによって形成された被膜の膜厚分布を均一化することができることとなるためであり、例えば50cPを超えると成膜用の溶液がガラス基板上に均一に塗れ広がりにくくなり、このため膜の均質性が低下してしまうこととなる。好ましくは1～20cP程度である。

【0028】さらにまた、前記被膜後の膜付き板ガラスの膜焼成については、例えばラインでの加熱曲げ処理加工あるいは／および風冷強化処理加工等の工程で適宜行うことが好ましい。

【0029】さらにまた、前記基板としては、平滑である無機質の透明板ガラスであって、無色または着色、ならびにその種類あるいは色調等に特に限定されるものではなく、さらに焼成後には曲げ板ガラスとしてはもちろん、各種強化ガラスや強度アップガラス、平板や単板で使用できるとともに、複層ガラスあるいは合せガラスとしても採用できるものであり、また各種板状体、特に自動車用窓ガラスにも適宜採用できることは言うまでもない。

【0030】前述したとおり、本発明のゾルゲル薄膜の

成膜法は、スピンコート法によってゾルゲル溶液を基板上に塗布し薄膜を形成する際に、成膜時のスピン成膜条件を、比較的速いスピン回転速度時間と、スピン回転を静止した時間と、比較的遅いスピン回転速度時間とを適宜時系列に組み合わせ設定することにより、例えば有機金属化合物を主成分としたゾルゲル溶液を、大面積の基板の全面あるいはほぼ全面のいずれの場合に対しても、簡便で比較的短時間で効率よく、ディッピングと同レベルの膜厚制御性を保ちつつ、光学特性を損なうこともなく、2000nm程度以下、特に1000nm程度以下の薄膜について均一な膜厚分布でフリンジ〔光の干渉（膜厚ムラ）などによる縞模様〕現象を抑制し、膜割れ（液切れ状）現象もない、しかも頑固な密着力で耐摩耗性あるいは耐久性等が優れた光学薄膜となり、簡便で安定かつ確実に厄介な工程もなく、しかも高品位でかつ非常に効率よく製造でき、特に下地層膜として卓越したものとなり、さらに紫外線遮蔽膜、反射防止膜、熱線反射膜、ある種のパッシベーション膜例えば、撥水性膜やネサ膜の下地膜等の各種機能性薄膜など広い分野の薄膜形成で適用し得る有用なゾルゲル薄膜の成膜法を提供するものである。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明は係る実施例に限定されるものではない。

【0032】実施例1

大きさ約1500mm×850mm、厚さ約3.5mmのグリーン系色調フロートガラス基板を中性洗剤、水すすぎ、アルコールで順次洗浄し、乾燥した後、アセトンで払拭し被膜用ガラス基板とした。

【0033】テトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$: TEO S) の重合ゾル（平均分子量Mv= 約1000~3000）とアセチルアセトンで安定化したテトラブトキシチタン ($\text{Ti}(\text{O}-\text{Bu})_4$) との混合ゾル（アセチルアセトンとで安定化したテトラブトキシチタンの含有量は酸化物換算で SiO_2 に対してモル比で約20mol%である）を、イソプロピルアルコール（iPA）、ブタノール、エタノールのアルコール溶媒を加え、固形分濃度として酸化物換算で約5wt%になるまで希釈したものをゾル溶液Aとした。〔例えば、大八化学工業（株）製、CG19-Ti-1〕

メチルトリメトキシシラン ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$: MTMS) の重合ゾル（平均分子量Mv= 約1,000）にイソプロピルアルコール（iPA）を加え、固形分濃度として酸化物換算で約20wt%になるまで希釈したものをゾル溶液Bとした。

〔例えば、大八化学工業（株）製、MTS-2〕

上記ゾル溶液A約2gとゾル溶液B約2gと、加水分解および脱水縮合反応の速度を調整するため調合用ブタノール（n-BuOH、水分量2000ppm、例えば150~3500ppmの範囲、あるいは3500ppm以上、5000ppm、8000ppm等であってもよい）約5gとでトータル約9gを約50℃で約3時間密栓状態で混合攪拌し、さらにiPA 32.4g（90

wt%）と3.6 g n-BuOH（10wt%）の混合系溶媒約36gで希釈してコーティング溶液を得た。この際の固形分濃度は酸化物換算で約0.5~1.5 wt%程度であり、粘度は約2~3cP程度であった。

【0034】なお上述したなかで、ゾル溶液Aとゾル溶液Bとの比は固形分の重量比で約1:4程度、より好ましくは当該比は約1:3.5~5.5程度である。またなお混合後の攪拌時間は、例えば好ましい当該攪拌時間は約50℃の温度であれば1~6時間（密栓）程度乃至約30℃の温度であれば3~12時間（密栓）程度である。

【0035】次いで、スピンコーター上に被膜用ガラス基板をセットし、調製した上記コーティング溶液を、該被膜用ガラス基板が例えば自動車用フロント窓ガラスあるいはリア窓ガラスのサイズの場合には約150~250ml程度の滴下量、また自動車用サイド窓ガラス（例えば、ドアガラス、リアクォーター等）のサイズの場合には約60~100ml程度の滴下量で被膜用ガラス基板上に供給できるようにした。但し、塗布量の適量はガラス基板の短辺と長辺の長さの割合によって変わり、例えばその割合が約1:1.75程度の場合には約160ml/m²程度が適量であり、また例えばその割合が1:1程度になれば適量の値はさらに小さくなる。

【0036】スピン成膜条件としては、図1に示すように、スピンコーター上に被膜用ガラス基板である自動車用リア窓ガラスの素板をセットし、まず塗布被膜域（高速スピン回転）において、スピン回転を開始し、回転速度が約150rpm（例えば約50~250rpm程度）となり、1~3秒後、上記塗布液の塗布量としては約200ml程度滴下し、約19~17秒程度回転速度を維持し被膜化した。続いてレベリング域（スピン回転停止）において、被膜化した塗布液が渴きはじめて流動性を失うようになる前に、スピン回転を一旦停止し約60秒間程度静止してレベリングせしめ、乾燥促進域（低速スピン回転）において、再度スピン回転を始め、約50rpm程度（例えば約20~100rpm程度）の低速回転で約40秒間程度維持し、塗膜の乾燥促進とセッティングを行った。なお、約25℃で相対湿度約45~70%RH程度の環境で塗布被膜し、レベリング時間ならびに乾燥促進とセッティングを行い、一サイクルを終了し、ゲル膜を成膜性よく得た。

【0037】次に、該ゲル膜付きガラス基板を約250℃で約30分間程度大型熱風循環炉で仮焼成を行い、さらに約740℃で4分間程度（実際には約10秒前後程度と考えられる）マッフル炉で本焼成し SiO_2 - TiO_2 薄膜を得た。なお当該仮焼成段階で溶媒や有機物が蒸発または分解し膜の硬さが増大し、さらに本焼成で有機物、アルキル基、アルコキシ基等の分解が進み、膜強度は飛躍的に増大することとなる。

【0038】得られた膜付きガラス基板の評価を下記のように行った。

〔表層表面形状の観察〕白色蛍光灯下での目視観察。な

らびに走査型プローブ顕微鏡のAFM（原子間力顕微鏡）モード（セイコー電子製、SP13700、5 μ m四方スキャンあるいはオリンパス製、NV2000、5 μ m四方スキャン）で観察し、例えば平均面粗さRa値（nm）〔JIS B 0601で定義されている中心線平均粗さRaを、測定面に対し適用し三次元に拡張したもので、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」と表現できる（式は省略する）〕を求め評価した。

〔膜厚測定〕DEKTA（Sloan社製）にて測定する。

〔硬度測定（耐摩耗試験）〕テーバー試験器（テーバー社製）にて、摩耗輪CS-10Fで20回転後のヘイズ値の増加分 ΔH を求めた。

【0039】その結果、得られた膜付きガラス板におけるSiO₂-TiO₂薄膜の膜厚は、図2に示すように、平均約147nm程度であって、例えばガラス基板の長辺方向での膜厚分布（実施例1、実線）も従来例（破線）に比して格段に改善され、膜厚の変動幅が大幅に低減し、ディッピング法による成膜に匹敵する優れた均一な膜厚分布であった。

【0040】また、図3および図4は本実施例と従来例におけるフリンジ（光の干渉などによる縞模様）現象部を比較するために示すものであって、1がガラス基板、2が長辺、3が短辺、4がフリンジ現象部、5が回転中心部をそれぞれ示し、従来の通常のスピ成膜法において大面積のガラス基板で特に顕著に発現し易い図4に示すようなフリンジ現象部が、本実施例における図3では、ガラス基板の四隅に微かに残る程度となっておりほぼ解消し、格段な改善効果を奏し、また本実施例においては、図5に示すようなガラス基板の四隅に発現する従来の液割れ部6が生じることもなくなる等充分実用に供するものであって、自動車用窓ガラス等にも充分採用可能な膜付きガラス板をうることができ、本発明がめざすゾルゲ*

*ル薄膜の成膜法であった。

【0041】さらに、例えばAFMによる観察でも、平均面粗さRa値も約5nm前後程度となって微細な凹凸上表層を形成しており、しかも耐摩耗試験においてもガラス基板の非成膜面並みの膜強度を示し極めて良好な密着性ならびに硬度を有し、かつ被覆膜等に対する担持力や保持力を格段に有する薄膜であった。

【0042】

【発明の効果】以上前述したように、本発明によれば、平滑な基板の片面のみに、大面積に渡っても均一な膜厚分布の薄膜、特にフリンジ現象も抑制でき、2 μ m程度以下、特に1 μ m程度以下の薄膜を、例えば安価にかつ格段に効率よく得られ、その光学特性を損なうことなく、密着性、耐候性等に優れるものとなる等、紫外線遮蔽膜、反射防止膜、下地層等のある種の保護膜、熱線反射膜、所謂HUD膜などに広く採用できる利用価値の高い、有用な酸化物薄膜等であるゾルゲル薄膜の成膜法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のゾルゲル薄膜の成膜法による実施例1におけるスピ成膜条件を、スピ回転（rpm）と時間（sec）との関係を時系列的に示す説明図である。

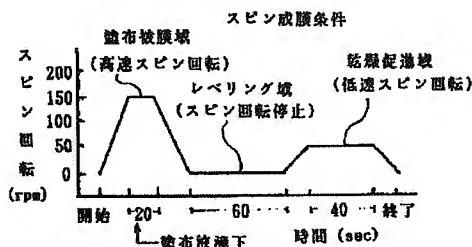
【図2】図1に示したスピ成膜条件（実施例1）における膜厚分布（実線）の結果を、従来例の膜厚分布（破線）と対比して示す説明図である。

【図3】図1に示したスピ成膜条件（実施例1）における、膜付きのガラス基板の膜面に生じたフリンジ現象を示す平面図である。

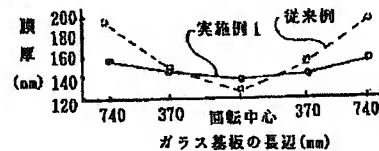
【図4】従来のスピ成膜法によって、膜付きのガラス基板の膜面に生じたフリンジ現象を示す平面図である。

【図5】従来のスピ成膜法によって、膜付きのガラス基板の膜面に生じた液割れの状態を示す平面図である。

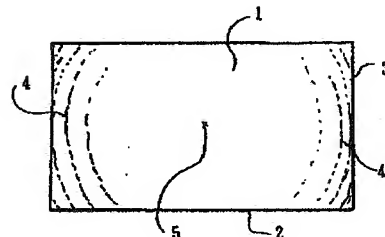
【図1】



【図2】



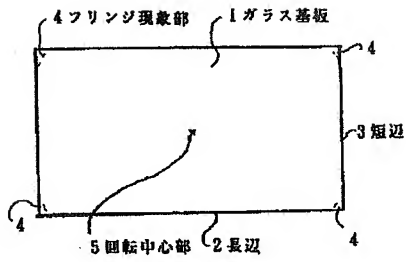
【図4】



(7)

特開平9-234415

【図3】



【図5】

